

PCI/EP 03 / 0 2 2 3 9
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO 01 SEP 2004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 MAY 2003
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 09 698.8

Anmeldetag:

6. März 2002

Anmelder/Inhaber:

Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von gecoateten,
feinteiligen, anorganischen Festkörpern und
deren Verwendung

IPC:

C 09 C, C 08 K und D 21 H

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 7. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern sowie deren Anwendung.

5 Anorganische Festkörper (z.B. anorganische Pigmente oder Füllstoffe) werden unter anderem als funktionelle Additive in Form von Pulvern in synthetische Polymere eingearbeitet. Damit die anorganischen Festkörper im Polymer ihre gewünschten Eigenschaften entfalten können, wird eine sehr gute und gleichmäßige Verteilung des Pulvers im Polymer angestrebt.

10 Um die Verarbeitungseigenschaften der feinteiligen anorganischen Festkörper zu verbessern, wurde in der DE 198 39 856 A1 vorgeschlagen, diese in eine Matrix aus einem organischen Trägermaterial einzubetten. Das dabei entstehende pulverförmige Zwischenprodukt besteht aus einzelnen $< 1 \mu\text{m}$ großen Teilchen. Solch ein Teilchen wiederum enthält mehrere einzelne anorganische
15 Festkörperpartikel, die in die organische Matrix eingebettet sind. Von Nachteil dieser Additive ist der relativ hohe Gehalt an organischem Trägermaterial und das für die Herstellung dieser Additive relativ aufwendige Verfahren.

20 In der DE 100 05 685 A1 wird vorgeschlagen, feinteiliges Bariumsulfat mit einer organischen Substanz zu belegen wobei jedes einzelne Bariumsulfatteilchen mit einer Schicht aus organischer Substanz gecoatet wird. Dabei kann der Filterkuchen aus Bariumsulfat zu einer Paste verarbeitet werden, zu der die organische Substanz gemischt wird. Anschließend wird das Gemisch getrocknet. Eine Verfahrensvariante sieht vor, den Filterkuchen aus Bariumsulfat zu trocknen und anschließend die organische Substanz zuzugeben. Beide Verfahren haben
25 zum Nachteil, dass die Verteilung der organischen Substanz auf den Bariumsulfatpartikeln ungleichmäßig ist. In einer weiteren Verfahrensvariante wird vorgeschlagen, den Filterkuchen aus Bariumsulfat wieder in Wasser zu suspendieren, die organische Substanz zuzugeben und dann zu trocknen. Dieses Verfahren führt zwar zu einer besseren Verteilung der organischen Substanz auf
30 den Bariumsulfatpartikeln, nachteilig ist allerdings die relativ hohe Wassermenge,

-2 -

die zur Herstellung der Suspension benötigt wird und die anschließend wieder entfernt werden muss.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Verfahren bereitzustellen, mit dem sich feinteilige, anorganischen Festkörper mit einer organischen Substanz so modifizieren lassen, dass sie sich problemlos als Additive in Polymere, Lacke, Farben oder in kosmetische Produkte einarbeiten lassen. Insbesondere soll die organische Substanz gleichmäßig über die Oberfläche der anorganischen Festkörper verteilt sein und soll der Anteil an organischer Substanz weniger als 10 Gew.-% des fertigen Additivs (gecoatete, anorganische, feinteilige Festkörper) betragen. Weiterhin soll das Herstellverfahren mit einer geringeren Wassermenge auskommen, als bisher bekannte Verfahren, bei denen die organische Substanz zu einer Suspension von feinteiligen anorganischen Festkörpern in Wasser gegeben wird.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem die Oberfläche von feinteiligen, anorganischen Festkörperpartikeln mit mindestens zwei verschiedenen organischen Additiven belegt (gecoatet) wird, wobei mindestens ein Additiv ein Netzmittel, Dispergiermittel oder Deflockulationsmittel enthält und wobei der Anteil der Additive maximal 10 Gew.-%, bevorzugt maximal 5 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 3 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.

Bevorzugt werden als feinteilige, anorganische Festkörper Titandioxid, Bariumsulfat, Lithopone, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Talkum, Kaolin, Glimmer, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Bunttitanate (z.B. Chromnickeltitanate), Magnesiumoxid, Hydrotalcit, Kreide, Mischphasenpigmente, Korrosionsschutzpigmente, anorganische Flammenschutzpigmente, Schwarzpigmente (z.B. Eisenoxidschwarz) oder anorganische Effektpigmente einzeln oder als Mischung eingesetzt.

Unter Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittel ist hier eine grenzflächenaktive Substanz zu verstehen, die das Dispergieren (= Zerteilen) eines pulverförmigen Stoffes in einem flüssigen Medium erleichtert, indem die Grenzflächenspannung

zwischen zwei gegensätzlich geladenen Komponenten durch Umladen der Oberfläche herabgesetzt wird. Dadurch werden beim Dispergiervorgang die vorhandenen Agglomerate zerlegt, so dass eine Re-Agglomeration (= Zusammenballung) oder Flockulation (= Zusammenlagerung) verhindert wird.

5 Als Netz-, Dispergier- oder Deflockulationmittel (im folgenden nur noch Dispergiermittel genannt) können sowohl ionogene als auch nichtionogene Dispergiermittel verwendet werden. Bevorzugt können folgende Stoffe eingesetzt werden: Alkalimetall- (insbesondere Na- und K-) salze oder Ammoniumsalze organischer Säuren (z.B. Salze der Poly(meth)acrylsäure), Alkalimetallsalze von Acrylat- oder
10 Methacrylatcopolymeren (mit einem bevorzugten Molekulargewicht bis zu 15000), Polyphosphate (anorganische oder organische Polyphosphate, z.B. Poly(meth)acrylatphosphate), allgemein Poly(meth)acrylate, Polyether, Fettalkoholpolyglycolether, modifizierte Polyurethane oder anionenaktive aliphatische Ester.

15 Die Zugabemenge des Dispergiermittels ist abhängig von der mittleren Teilchengröße der anorganischen Festkörper. Je feiner die anorganischen Festkörperpartikel sind, desto höher ist die Zugabemenge des Dispergiermittels. Die Zugabemenge des Dispergiermittels liegt bevorzugt bei 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf des fertige, gecoatete
20 Produkt.

Bevorzugt enthält das zweite organische Additiv einen oder mehrere der folgenden Stoffe: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole (z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan) Pentaerythrit, Neopentylglycol, Polyglycole (z.B. Polyethylenglycol), organische Ester (z.B. Neopentylglycol-Dibenzoat), Silane,
25 Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2-SO_2), organische Amide ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}'\text{R}$ oder $\text{R}-(\text{S}=\text{O})-\text{ONR}'\text{R}$).

Die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs liegt bevorzugt bei 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf des fertige,
30 gecoatete Produkt.

Die Zugabe des Dispergiermittels zu den feinteiligen, anorganischen Festkörpern kann separat oder in Mischung mit dem zweiten organischen Additiv erfolgen. Bei separater Zugabe ist die Zugabereihenfolge prinzipiell egal. Aus praktischen Gründen wird bei separater Zugabe allerdings bevorzugt erst das Dispergiermittel und dann das zweite Additiv zugegeben.

Die feinteiligen, anorganischen Festkörper liegen bevorzugt als wässrige Suspension oder als Filterkuchen (pastenförmig oder als Teig) vor. Vorteilhaft ist es, einen Filterkuchen ungetrocknet (z.B. aus laufender Produktion) einzusetzen, da dann die anorganischen Partikel noch nicht gänzlich agglomeriert sind und dadurch der Dispergieraufwand nach Zugabe des Dispergiermittels und des zweiten organischen Additivs minimiert wird. Falls die feinteiligen, anorganischen Festkörper in Pulverform vorliegen, empfiehlt sich vor der Herstellung einer Suspension eine Nassmahlung der anorganischen Festkörper. Die Suspension oder der Filterkuchen haben bevorzugt einen Feststoffgehalt von 15 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 25 bis 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 50 bis 80 Gew.-%.

Die Trocknung der mit den Additiven versehenen Suspension kann mittels üblicher Trocknungsaggregate erfolgen. Bevorzugt werden Sprühtrockner, Mahltrockner oder Vakuumtrockner verwendet.

Bevorzugt haben die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,005 bis 5 μm , besonders bevorzugt von 0,01 bis 2 μm , ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 μm .

Überraschend wurde festgestellt, dass sich Suspensionen oder Filterkuchen auch bei einem sehr hohen Feststoffgehalt nach Zugabe des Dispergiermittels und des zweiten organischen Additivs so weit verflüssigen, dass eine optimale Verteilung der Additive auf der Partikeloberfläche gewährleistet ist und sich die erhaltene Suspension problemlos pumpen lässt, was den Verfahrensaufwand erheblich reduziert. Durch den niedrigen Wasseranteil einer solch "flüssigen" Suspension reduziert sich weiterhin der Trocknungsaufwand.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass die erhaltenen gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine hervorragende Fließfähigkeit besitzen und sich pneumatisch sehr gut fördern lassen. Aufgrund dieser Eigenschaften lassen sie sich für die Zugabe in Polymerschmelzen hervorragend dosieren. Sollen die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper wiederum als Suspension oder Slurry weiterverarbeitet werden, so lassen sie sich ohne großen Dispergieraufwand zu (auch nichtwässrigen) "flüssigen" Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt, z.B. 30 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 75 Gew.-%, verarbeiten.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper können z.B. in Kunststoffen, besonders bei der Polymerherstellung (z.B. thermoplastische oder duroplastische Polymere), in Lacken und Farben, im Papierherstellungsprozess oder im Kosmetikbereich verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper verteilen sich in Polymeren sehr viel besser als nach dem Stand der Technik behandelte feinteilige, anorganische Festkörper. Dies äußert sich u.a. im sogenannten Druckfiltertest.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert:

Vorbereitung der Beispiele A und 1: Herstellung einer BaSO₄-Paste

In bekannter Weise wurde durch die Reaktion von Barium-Ionen mit Sulfat-Ionen Bariumsulfat aus wässriger Lösung gefällt. Das gefällte BaSO₄ wurde von der Mutterlauge getrennt und gewaschen. Der erhaltene pastenförmige Filterkuchen bestand aus 67 Gew.-% Trockensubstanz und 33 Gew.-% Wasser. Die Teilchengröße d₅₀ der BaSO₄-Partikel betrug 0,45 µm.

Vergleichsbeispiel A: Belegung der BaSO₄-Oberfläche mit einem Additiv gemäß Stand der Technik

In einem Rührbehälter wurden 200 l vollentsalztes Wasser vorgelegt und 120 kg der vorbereiteten BaSO₄-Paste (enthielt 80 kg BaSO₄) unter Rühren
5 hinzugegeben. Anschließend wurden 1330 ml einer wässrigen 1,1,1-Trimethylolpropan-Lösung, welche 600 g 1,1,1-Trimethylolpropan pro Liter Lösung enthält, portionsweise innerhalb von 30 Minuten unter Einwirkung der Scherkräfte eines Dissolvers (2000 U/Min) zugegeben. Es wurden demnach 798 g (0,99 Gew.-% bezogen auf das Fertigprodukt) 1,1,1-Trimethylolpropan
10 eingebracht. Die Mischung wurde weitere 15 Minuten dispergiert. Die erhaltene Suspension hatte einen Feststoffgehalt von 325 g/l (26,2 Gew.-%) und wurde unter folgenden Bedingungen sprühgetrocknet:

Eintrittstemperatur 535 °C, Austrittstemperatur 135 °C, Zersteubungsscheibe 18000 U/Min, Durchsatz 110 l/h.

- 15 Das erhaltene pulverförmige und einfach gecoatete BaSO₄ hatte eine Feuchte von 0,15 Gew.-% und eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 0,54 µm.

Als problematisch erwies sich die Suspension vor der Trocknung hinsichtlich ihrer Rühr- und Pumpeigenschaften. Der Grund lag in einer hohen Viskosität der Suspension, was bei einem Feststoffgehalt von 26,2 Gew.-% auch nicht anders zu erwarten war.

Beispiel 1: Belegung der BaSO₄-Oberfläche mit einem Dispergiermittel und einem zweiten organischen Additiv

In einem Rührbehälter wurden 28 l vollentsalztes Wasser vorgelegt und 149 kg der vorbereiteten BaSO₄-Paste (enthielt 99,8 kg BaSO₄) unter Rühren
25 hinzugegeben. Anschließend wurden 400 g einer 40 %-igen Kaliumpolyacrylatcopolymerlösung in Wasser (mit einer mittleren Molmasse von ca. 5000) portionsweise innerhalb von 30 Minuten unter Einwirkung der Scherkräfte eines Dissolvers (2000 U/Min) zugegeben. Es wurden demnach 160 g (0,16 Gew.-% bezogen auf das Fertigprodukt) Kaliumpolyacrylatcopolymer

einggebracht. Die Mischung wurde weitere 15 Minuten dispergiert. Anschließend wurden unter Rühren 1642 ml einer wässrigen 1,1,1-Trimethylolpropan-Lösung, welche 600 g 1,1,1-Trimethylolpropan pro Liter Lösung enthält, portionsweise zugegeben. Es wurden demnach 985 g (0,98 Gew.-% bezogen auf das Fertigprodukt) 1,1,1-Trimethylolpropan eingebracht. Danach wurde weitere 15 Minuten gerührt. Die so erhaltene Suspension hatte einen Feststoffgehalt von 960 g/l (55,9 Gew.-%) und wurde wie unter Vergleichsbeispiel A beschrieben sprühgetrocknet.

Das so hergestellte gecoatete BaSO₄-Pulver hatte eine Feuchte von 0,15 Gew.-% und eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 0,48 µm.

Die Suspension hatte vor der Trocknung trotz des sehr hohen Feststoffgehaltes von 55,9 Gew.-% eine überraschend niedrige Viskosität und wies damit sehr gute Rühr- und Pumpeigenschaften auf. Die Suspension konnte problemlos getrocknet werden.

15 Vergleichsbeispiel B: Verarbeitung des gecoateten BaSO₄ aus Vergleichsbeispiel A in einer Polymerschmelze

In einem Doppelschneckenextruder wurden 27 kg BaSO₄-Pulver aus Vergleichsbeispiel A in 23 kg Polyethylterphthalat (PET der Firma KoSa Typ: Polyclear 1101) eingearbeitet. Die Temperatur der Heizzone lag bei 265 °C. Die Konzentration des BaSO₄ im so hergestellten PET-Masterbatch betrug 54 Gew.-%.

Beispiel 2: Verarbeitung des gecoateten BaSO₄ aus Beispiel 1 in einer Polymerschmelze

Analog dem Vergleichsbeispiel B wurden 27 kg des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten BaSO₄-Pulvers aus Beispiel 1 in 23 kg Polyethylterphthalat (PET der Firma KoSa Typ: Polyclear 1101) eingearbeitet.

Beispiel 3: Vergleich der Polymeren aus Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel B anhand des DF-Wertes

Zu Überprüfung der Verteilung der BaSO₄-Feststoffteilchen im Polymer wurden an den beiden 54 %-igen BaSO₄-PET-Masterbatches Druckfiltertests durchgeführt. Der dabei erhaltene DF-Wert gilt als Maßzahl für die Qualität von Masterbatches. Die Qualität der Masterbatches hinsichtlich der Verteilung der anorganischen Feststoffpartikel im Polymer ist umso besser, je niedriger der DF-Wert ist. Die Masterbatches aus Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel B wurden in einem Extruder kontinuierlich aufgeschmolzen und einem 14 µm-Siebgewebe (Filterfläche 6,16 cm²) zugeführt. Die Temperatur lag in der 1. Heizzone bei 265 °C, in der 2. Heizzone bei 270 °C und in der 3., 4. und 5. Heizzone bei 280 °C. Der Durchsatz betrug ca. 40 g/Minute.

Die Messung ist bei Erreichen eines Druckes von 200 bar oder spätestens nach 60 Minuten beendet. Die Berechnung der Druckfiltertestwerte (DF-Wert) erfolgt nach folgender Formel:

$$DF = \frac{(p_{\max} - p_0) \times F \times 100}{(t \times K \times G)} \quad [\text{bar} \times \text{cm}^2/\text{g}]$$

Dabei bedeuten:

p_{\max}	= Enddruck (bar)
p_0	= Anfangsdruck (bar)
F	= Filterfläche (cm ²)
t	= Messzeit (Min)
K	= Konzentration (% Pigment)
G	= Durchsatz (g/Min)

Auf diese Weise wurde für den im Vergleichsbeispiel B hergestellten Masterbatch ein DF-Wert von 0,87 bar cm²/g und für den im erfindungsgemäßen Beispiel hergestellten Masterbatch ein DF-Wert von nur 0,19 bar cm²/g gefunden. Dieser niedrige DF-Wert zeigt eindrucksvoll die Überlegenheit der nach dem

-9 -

erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten gecoateten, feinteiligen,
anorganischen Festkörper bei der Einarbeitung in Polymere.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche von feinteiligen, anorganischen Festkörperpartikeln mit mindestens zwei verschiedenen organischen Additiven belegt wird, wobei mindestens ein Additiv ein Netzmittel, Dispergiermittel oder Deflockulationsmittel enthält und wobei der Anteil der Additive maximal 10 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Additive maximal 5 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als feinteilige, anorganische Festkörper Titandioxid, Bariumsulfat, Lithopone, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Talkum, Kaolin, Glimmer, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Bunttitanate (z.B. Chromnickeltitanate), Magnesiumoxid, Hydrotalcit, Kreide, Mischphasenpigmente, Korrosionsschutzpigmente, anorganische Flammenschutzpigmente, Schwarzpigmente (z.B. Eisenoxidschwarz) oder anorganische Effektpigmente einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittel einen oder mehrere der folgenden Stoffe enthält: Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze organischer Säuren (z.B. Salze der Poly(meth)acrylsäure), Alkalimetallsalze von Acrylat- oder Methacrylatcopolymeren, Polyphosphate (anorganische oder organische Polyphosphate, z.B. Poly(meth)acrylatphosphate), allgemein Poly(meth)acrylate, Polyether, Fettalkoholpolyglycolether, modifizierte Polyurethane oder anionenaktive aliphatische Ester.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge des Netz-, Dispergier- oder Deflockulationsmittels bei 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite organische Additiv einen oder mehrere der folgenden Stoffe enthält: Carbonsäuren, Seifen, Metallseifen, Alkohole (z.B. 1,1,1-Trimethylolpropan) Pentaerythrit, Neopentylglycol, Polyglycole (z.B. Polyethylenglycol), organische Ester (z.B. Neopentylglycol-Dibenzoat), Silane, Siloxane, Siliconöle, organische Sulfone mit der Formel RSO_2R , organische Ketone ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{R}$), organische Nitrile (RCN), organische Sulfoxide (R_2-SO_2), organische Amide ($\text{R}-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}'\text{R}$ oder $\text{R}-(\text{S}=\text{O})-\text{ONR}'\text{R}$).
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabemenge des zweiten organischen Additivs bei 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das fertige gecoatete Produkt, liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörper eine mittlere Korngröße d_{50} von 0,005 bis 5 μm aufweisen.
9. Verwendung der nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern als Additiv in Kunststoffen, in der Polymerherstellung, in der Papierherstellung, in Lacken und Farben und in kosmetischen Produkten.

Zusammenfassung

- Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von gecoateten, feinteiligen, anorganischen Festkörpern, bei dem die Oberfläche von feinteiligen, anorganischen Festkörperpartikeln mit mindestens zwei verschiedenen organischen Additiven belegt wird, wobei mindestens ein Additiv ein Netzmittel, Dispergiermittel oder Deflockulationsmittel enthält und wobei der Anteil der Additive maximal 10 Gew.-% der gecoateten Festkörper beträgt.
- 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.